



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 41 300.2
Anmeldetag: 04. September 2002
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE
Bezeichnung: Ätzpasten für Siliziumoberflächen und -schichten
IPC: C 23 F, C 03 C, H 01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Ätzpasten für Siliziumoberflächen und -schichten

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ätzmedien in Form von Ätzpasten zum ganzflächigen und selektiven Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten sowie deren Verwendung.

Stand der Technik

Siliziumoberflächen und -schichten werden in der Photovoltaik-, Elektronik- und Halbleiterindustrie oft nasschemisch in Tauchbädern geätzt. Diese ganzflächige Ätzung kann dabei entweder im sauren (isotrope Ätzung) oder im alkalischen Medium (anisotrope Ätzung) erfolgen. Im Sauren werden häufig Mischungen von Flusssäure und Salpetersäure, im Alkalischen starke Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH), usw. verwendet.

Um neben der ganzflächigen Ätzung (z.B. Polierätze, Texturätze) definierte, feine Ätzmuster/ -strukturen (z.B. für vergrabene Strukturen) zu erzeugen, sind vor dem eigentlichen Ätzschritt materialintensive, zeit- und kostenaufwendige Prozessschritte notwendig wie z.B. der dem Fachmann bekannte fotolithografische Maskierungsprozess.

Bei einem solchen Maskierungsprozess geht man von einem Siliziumwafer aus. Auf diesem wird durch thermische Oxidation eine dichte Oxidschicht erzeugt und wie folgt strukturiert.

Durch Beschichtung mit einem Photoresist, Trocknen, Belichten mit UV-Licht und einer Photomaske, und anschließend Entwickeln, wird das Oxid an den gewünschten Stellen freigelegt und danach mit Flusssäure entfernt. Anschließend wird der noch verbleibende Photoresist beispielsweise mit einem Lösungsmittel entfernt („gestrippt“). Der so mit einer Oxidmaske versehene Si-Wafer kann nun in einer starken Base, wie z.B. 30%ige KOH, selektiv an den Stellen geätzt werden, die nicht vom Oxid bedeckt werden. Die Oxidmaske ist gegenüber der Base beständig. Nach erfolgter selektiver Ätzung des Siliziums wird die Oxidmaske meist mit Flusssäure wieder entfernt.

Solche lithografischen Verfahren werden in der industriellen Solarzellenherstellung aus Kostengründen nicht angewendet [1]. Das selektive Strukturieren/Öffnen der Siliziumoberfläche bzw. -schicht ist jedoch durch folgende Prozessführung notwendig.

5

Im Herstellprozess einer Standard-Siliziumsolarzelle wird auf einem p-dotierten Wafer durch z.B. eine Gasdiffusion im POCl_3 -Ofen der für den fotoelektrischen Effekt notwendige p-n-Übergang gebildet. Dabei entsteht um den gesamten Wafer eine ca. 500 nm dicke, n-dotierte Siliziumschicht, die für die spätere photovoltaische Anwendung partiell geöffnet/aufgetrennt werden muss.

10

Diese Öffnung kann mechanisch, durch Laser-cutting oder Trockenätzverfahren wie das Plasmaätzen erfolgen.

15

Die Nachteile der mechanischen Auftrennung, z.B. des Abschleifens der Zellkanten im letzten Schritt des Herstellprozesses (nach der Metallisierung), bestehen in erheblichen Materialverlusten an Silizium (und Metallpaste), dem mechanischen Stress und der Erzeugung von Kristalldefekten in der Solarzelle.

20

Das Plasmaätzen erfolgt mit fluorierten Kohlenwasserstoffen, z.B. mit CF_4 - oder C_2F_6 - Gas in teuren Vakuumanlagen. Dabei werden die Zellen vorher gestapelt und in der Plasmaätzanlage an den Zellkanten geätzt. In diesem Prozess kommt es zu erheblichen Handlingsproblemen beim Stapeln und zu hohen Wafer-Bruchraten. Diese technologischen Probleme werden sich zukünftig noch verschärfen, da man bestrebt ist, auf Grund hoher Materialkosten immer dünnere polykristalline Silizium-Ausgangssubstrate ($< 200 \mu\text{m}$) gegenüber den heute üblichen Substratdicken von 250-330 μm zu verwenden.

25

30

Das Auftrennen des p-n-Übergangs per Laser ist, bedingt durch die notwendige lineare (XY) Bewegung der punktförmigen Laser-Quelle, ein zeitaufwendiges, den Durchsatz limitierendes Verfahren. Die Investitionskosten erheblich. Zudem werden lokale Kristalldefekte erzeugt.

35

In den gegenwärtig nur im Labormaßstab entwickelten und angewendeten teuren Verfahren zur Erzeugung eines selektiven Emitters wird die bereits oben beschriebene lithografische Oxidmaskierung angewendet. Das Oxid maskiert den Wafer so, dass die Bereiche, auf denen später die Kontakte liegen, frei bleiben. Der maskierte Wafer wird einer Phosphordiffusion unterzogen und in den nicht maskierten Bereichen n^{++} -dotiert. Nach der Entfernung der Oxidmaske wird der gesamte Wafer n^{+} -dotiert [2].

Dadurch erhält man einer Solarzelle mit selektivem Emitter, d.h. mit 2-3 μm tiefen, hochdotierten n^{++} -Bereichen (Bereiche ohne Oxidmaske und später unter den Kontakten liegend) einer Dotierkonzentrationen von ca. $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und einem flachen (0.5-1 μm) n^{+} -dotierten Emitter über die gesamte Solarzelle mit einer Dotierkonzentration von ca. $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Die Alternative zur Lithografie ist die Nutzung der siebgedruckten Kontaktlinien als Ätzmaske. Es wird sowohl das nasschemische als auch das plasmachemische Ätzen in der Literatur beschrieben. Nachteilig sind beim Dip (Tauchen) der siebgedruckten Solarzelle in eine Mischung aus HF/HNO_3 - neben dem beabsichtigten Siliziumabtrag zwischen den Kontaktlinien - der Angriff des Siliziums unter den Kontaktlinien und die Ätzschäden in den Metallkontaktlinien selbst. Dadurch kommt es zur rapiden Verschlechterung des Füllfaktors [3].

Das plasmachemischen Ätzen (Reactive Ion Etching, RIE) erfolgt mit Gasen wie z.B. SF_6 bzw. SF_6/O_2 in teuren Vakuumanlagen und unter erheblichen technologischen Optimierungsaufwand des Prozesses [4], [5], [6].

Neben der Bildung des selektiven Emitters wird dabei die Siliziumoberfläche auf der Emitterseite so strukturiert (aufgerauht, „texturiert“), dass sich das Antireflexionsverhalten der Solarzelle verbessert.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein kostengünstigeres Verfahren mit weniger Materialverlusten für das Öffnen des p-n Übergangs in Solarzellen zu finden.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher auch, ein einfaches, kostengünstiges, in der Solarzellenindustrie durchführbares Verfahren zur Verfügung zu stellen, durch das Siliziumoberflächen selektiv zur Erzeugung von Emittern und zur Verbesserung des Antireflexionsverhaltens geätzt werden können. Gleichzeitig ist es Aufgabe der vorliegenden
- 10 Erfindung, dazu ein preiswertes Ätzmittel zur Durchführung des Ätzverfahrens zur Verfügung zu stellen.

- Die Aufgabe wird insbesondere durch ein Ätzmedium zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in Form einer verdickten, alkalischen Flüssigkeit erfüllt, wobei der Ätzprozess in der alkalischen, Lösungsmittel enthaltenden Flüssigkeit erfolgt.
- 15

- Die Lösung der vorliegenden Aufgabe erfolgt daher durch die Bereitstellung einer kostengünstigen Ätzpaste, die sich schnell und selektiv, z.B. mit einem Siebdrucker oder einem Dispenser, auf die zu ätzenden Stellen aufbringen lässt und somit zum einen den Ätzchemikalienverbrauch und zum anderen den Materialverlust an der Solarzelle wesentlich minimiert.
- 20

- 25 Neben dem beschriebenen Öffnen des p-n-Übergangs einer Solarzelle wird durch das selektive Ätzen von Silizium mit einer Ätzpaste die Erzeugung eines selektiven (auch zweistufigen) Emitters in der Massenproduktion und die Verbesserung des Antireflexionsverhaltens der Solarzelle ermöglicht.

- 30 Damit unterscheidet sich die vorliegende Erfindung von Verfahren, in denen eine alkalische viskose Salzlösung auf z.B. Keramikteile aufgetragen und getrocknet wird (Lösungsmittel verdampft), und der eigentliche Ätzprozess in der alkalischen Schmelze bei 300-400 °C erfolgt [7].
- 35

Es handelt sich bei der vorliegenden Erfindung um ein druckfähiges und dispensierfähiges Ätzmedium in Form einer Ätzpaste, welche

a. mindestens ein Lösungsmittel

b. Verdickungsmittel und

5 c. gegebenenfalls Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler enthält, und bei Temperaturen von 70 bis 150 °C wirksam ist und/oder gegebenenfalls durch Energieeintrag aktivierbar ist.

10 Dieses Ätzmedium enthält als ätzende Komponente eine organische oder anorganische Base in einer Konzentration von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 48 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge.

15 Als ätzende Komponente ist mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Ethanolamin, Ethylendiamin, Tetraalkylammoniumhydroxid enthält oder eines der Gemische Ethylendiamin/ Brenzcatechin, Ethanolamin/Gallussäure einsetzbar.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Ätzmedien, welche ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasser, iso-Propanol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykole, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin, 1,5 Pentandiol, 25 2-Ethyl-1-hexanol oder deren Gemische; oder ausgewählt aus der Gruppe Acetophenon, Methyl-2-hexanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, 1-Methyl-2-pyrrolidon, Ethylenglycolmonobutylether, Ethylenglycolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Carbonsäureester wie [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat, 30 Propylencarbonat als solche oder im Gemisch in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums enthalten.

35 Weiterhin ist in erfindungsgemäßen Ätzmedien ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Hydroxylalkylguar, Xanthan Gum,

5 Cellulose und/oder Ethyl-, Hydroxylpropyl-, Hydroxylethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Natrium-Carboxymethylhydroxylethylcellulose, Homopolymere oder Copolymere auf der Basis funktionalisierter Vinyleinheiten der Acrylsäure, Acrylate, und Alkylmethacrylate (C_{10} - C_{30}) einzeln oder im Gemisch in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums enthalten.

10 Neben diesen Komponenten können Additive, ausgewählt aus der Gruppe Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, und Haftvermittler in einer Menge von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge enthalten sein.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten, in dem ein erfindungsgemäßes Ätzmedium ganzflächig oder gemäß der Ätzstrukturvorlage gezielt nur an den Stellen der Oberfläche, an denen eine Ätzung erwünscht ist, aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit
20 von 30 s bis 5 min wieder entfernt wird.

Erfindungsgemäß wirkt das Ätzmedium bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 150 °C ein. Gegebenenfalls erfolgt eine Aktivierung durch Energieeintrag, vorzugsweise durch IR-Strahlung.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Ätzmedium durch ein Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet- oder manuelles Druckverfahren oder in einer Dispensiertechnik auf die zu ätzende Oberfläche aufgebracht. Nach der Einwirkzeit und erfolgter Ätzung
30 wird Ätzmedium mit einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch abgespült.

35 Die erfindungsgemäßen Ätzmedien können verwendet werden in der Photovoltaik, Halbleitertechnik, Hochleistungselektronik, insbesondere zur Herstellung von Photodioden, Schaltkreisen, elektronischen Bauelementen oder zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -

schichten zur Trennung des p-n Übergangs in Solarzellen. Sie können zudem verwendet werden zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten zur Herstellung eines selektiven Emitters für Solarzellen, zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten von Solarzellen zur Verbesserung des Antireflexionsverhaltens, zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in einem Verfahren zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und deren Schaltkreisen, oder zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in einem Verfahren zur Herstellung von Bauelementen der Hochleistungselektronik.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist es, Halbleiteroberflächen und -schichten, insbesondere Siliziumoberflächen und -schichten mit Ätzpasten ganzflächig zu ätzen oder selektiv zu strukturieren. Eine für die Übertragung der Ätzpaste auf die zu ätzende Fläche geeignete Technik mit hohem Automatisierungsgrad und Durchsatz ist die Druck- und Dispensiertechnik. Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet-Druckverfahren und das Dispensierverfahren sind dem Fachmann bekannt. Ein manuelles Auftragen, z.B. mit einem Pinsel/Auftragrolle, ist ebenfalls möglich.

In Abhängigkeit von der Sieb-, Schablonen-, Klischee-, Stempelgestaltung bzw. Patronen- oder Dosiergerät-Ansteuerung ist es möglich, die erfindungsgemäß beschriebenen Ätzpasten ganzflächig bzw. gemäß der Ätzstrukturvorlage selektiv nur an den Stellen aufzutragen, an denen eine Ätzung erwünscht ist. Sämtliche Maskierungs- und Lithografieschritte entfallen hierbei.

Es können damit Strukturierungsverfahren mit aufwendigem Maskieraufwand oder Verfahren wie die Laserstrukturierung wesentlich verkürzt und billiger ausgeführt bzw. technologisch störanfällige Verfahren, wie das Plasmaätzen, durch die Druck- und Dispensiertechnik abgelöst werden. Zudem kann der Ätzprozess hinsichtlich des Ätzchemikalienverbrauchs wesentlich reduziert werden, da die Ätzpaste nur an den zu ätzenden Stellen aufgetragen wird.

Insbesondere bei der Trennung des p-n Übergangs in der Silizium-Solarzellenherstellung können durch den Einsatz von Ätzpasten folgende Vorteile erzielt werden:

- 5
- Verzicht auf teure Plasmaätzanlagen
 - Senkung der dabei auftretenden hohen Bruchraten der Zellen
 - Minimierung des hohen Materialverlusts beim mechanischen Trennen
 - Vermeidung von Oberflächendefekten

10 Bei der Erzeugung des selektiven Emitters mit Ätzpasten kann ebenfalls auf Oxidmaskierung und teures Plasmaätzen verzichtet werden. Durch den selektiven Auftrag der Ätzpaste wird zudem die Unterätzung der Kontaktbereiche vermieden. Da keine Maskierung, auch nicht durch siebgedruckte Metallkontaktlinien erforderlich ist, sind Ätzschäden an

15 den Kontakten ausgeschlossen.

Außerdem ist festzustellen, dass im Gegensatz zu bisher angewandten photolithographischen, plasmachemischen und lasertechnischen Verfahren mit der erfindungsgemäßen Ätzpaste die Erzeugung eines selektiven Emitters und die Verbesserung des Antireflexionsverhaltens wesentlich kürzer und einfacher gestaltet werden können. Die Wafer werden gleichmäßig über die gesamte Oberfläche n^{++} -dotiert. Die Bereiche zwischen den Kontakten werden durch die Ätzpaste abgeätzt, somit n^{+} -dotiert und in ihrem Antireflexionsverhalten verbessert. Mehrere Verfahrensschritte werden damit eingespart.

20

25

Der Ätzvorgang findet vorzugsweise mit Energieeintrag, z.B. in Form von Wärmestrahlung (IR-Lampe) oder per Heizplatte statt. Nach erfolgter Ätzung werden die Ätzpasten von der geätzten Fläche mit einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgespült.

30

Die Ätzdauer kann je nach Anwendungszweck, gewünschter Äztiefe und/oder Kantenschärfe der Ätzstrukturen sowie der eingestellten Äztemperatur zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten betragen.

35

Die Ätzpasten setzen sich zusammen aus:

- ätzenden Komponenten
- Lösungsmitteln
- 5 • Verdickungsmitteln
- gegebenenfalls Additive wie z.B. Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler

10 Um die Halbleiterelemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems wie Silizium zu ätzen, werden starke Laugen verwendet [7]. Die Ätzwirkung der erfindungsgemäß beschriebenen Ätzpasten beruht daher auf dem Einsatz von alkalischen, Silizium-ätzenden Lösungen.

15 Saure Ätzpasten auf HF- bzw. Fluoridbasis - wie sie für Oxide beschrieben werden [8], [9] – zeigen keine Ätzwirkung auf Silizium.

20 In den erfindungsgemäß beschriebenen Ätzpasten können als alkalische Ätzkomponenten wässrige Lösungen aus anorganischen Laugen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak oder organisch basierende, alkalische Ätzmischungen wie Ethylendiamin/Brenzcatechin, Ethanolamin/Gallussäure, Tetraalkylammoniumhydroxid oder Kombinationen aus beiden verwendet werden.

25 Der Anteil der eingesetzten Ätzkomponenten liegt in einem Konzentrationsbereich von 2 - 50 Gew %, bevorzugt 5 – 48 Gew %, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste. Besonders bevorzugt sind solche Ätzmedien, in denen die Ätzkomponenten in einer Menge von 10 – 45 Gew.-% enthalten sind. Insbesondere geeignet sind Ätzmedien, in denen die Ätzkomponente(n) in einer Menge von 30 – 40 Gew %, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste enthalten ist (sind), da für solche Ätzmedien Ätzraten gefunden wurden, die eine vollständige Öffnung des p-n Übergangs und einen hohen Durchsatz ermöglichen, dabei gleichzeitig eine hohe Selektivität zeigen.

35 Die Ätzkomponenten sind in den Ätzpasten bei 70-150 °C wirksam. Auf Siliziumoberflächen und -schichten wurden bei Temperaturen unter

100 °C Ätztiefen unter 1 µm und bei Temperaturen über 100 °C Ätztiefen bis zu 2 - 3 µm erzielt.

5 Geeignete anorganische und/oder organische Lösungsmittel und/oder Mischungen aus diesen können sein:

- Wasser
- einfache oder mehrwertige Alkohole (z.B. iso-Propanol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykole, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin, 1,5 Pentandiol, 2-Ethyl-1-hexanol) oder deren Gemische
- Ketone (z.B. Acetophenon, Methyl-2-hexanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, 1-Methyl-2-pyrrolidon)
- Ether (z.B. Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether)
- Carbonsäureester (z.B. [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat)
- Ester der Kohlensäure (z.B. Propylencarbonat)

20 Bevorzugt werden Wasser und Lösungsmittel aus der Gruppe der Ether und Ketone eingesetzt.

Als besonders gut geeignet hat sich Wasser erwiesen.

25 Der Anteil der Lösungsmittel liegt im Bereich von 10 - 90 Gew %, bevorzugt bei 15 - 85 Gew.- %, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste. Als besonders geeignet haben sich Zusammensetzungen erwiesen, in denen Lösungsmittel in einer Menge von 55 -75 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste enthalten sind.

30 Die Viskosität der erfindungsgemäß beschriebenen Ätzpasten wird durch netzwerkbildende, in der flüssigen Phase quellende Verdickungsmittel eingestellt und lässt sich je nach gewünschtem Einsatzgebiet variieren.

35

Mögliche Verdickungsmittel sind vernetzte und unvernetzte Homopolymere und Copolymere, basierend auf Monomereinheiten wie funktionalisierte Vinyleinheiten, z.B. Acrylsäure, Acrylate, Alkylmethacrylate (C₁₀-C₃₀) und Hydroxylalkylguar, Xanthan Gum sowie Glukoseeinheiten, die β-glucosidisch verknüpft, d.h. Cellulose und/oder Cellulosederivate wie Celluloseether, insbesondere Ethyl-, Hydroxylpropyl-, Hydroxylethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Salze des Glykolsäureethers der Cellulose, insbesondere Natrium-Carboxymethylcellulose. Die Verdicker können einzeln und/oder in Kombinationen mit anderen Verdickern eingesetzt werden. Bevorzugt werden Salze der Carboxymethylcellulose und vernetzte Acrylsäurepolymere als Verdickungsmittel eingesetzt. Als ganz besonders geeignet für diesen Zweck haben sich das Natriumsalz der Carboxymethylcellulose (Finnfix®) und vernetzte Acrylsäurehomopolymere (Carbomere®) erwiesen.

Der Anteil der Verdickungsmittel, der zur gezielten Einstellung des Viskositätsbereiches und zur Bildung einer druckfähigen oder dispensierfähigen Paste erforderlich ist, liegt im Bereich von 0,5 - 25 Gew.-%, bevorzugt 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste. Als besonders geeignet haben sich Zusammensetzungen erwiesen, in denen Verdickungsmittel in einer Menge von 1,5 - 6 Gew.-% enthalten sind.

Additive mit für den gewünschten Zweck vorteilhaften Eigenschaften sind Entschäumer (z.B. TEGO® Foamex N), Thixotropiermittel (z.B. BYK® 410, Borchigel® Thixo2), Verlaufsmittel (z.B. TEGO® Glide ZG 400), Entlüfter (z.B. TEGO® Airex 985) und Haftvermittler (z.B. Bayowet® FT 929). Diese können die Druck- und Dispensierfähigkeit der Ätzpaste positiv beeinflussen. Der Anteil der Additive liegt im Bereich von 0 - 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste.

Durch Versuche wurde gefunden, dass sowohl die Auswahl der zur Herstellung der Ätzmedien eingesetzten Komponenten als auch das Mengenverhältnis der Komponenten zueinander in den Ätzmedien von erheblicher Bedeutung ist. Je nachdem, in welcher Weise die Ätzmedien auf die zu ätzende Fläche aufgebracht werden, ist das prozentuale

Verhältnis der Komponenten zueinander anders einzustellen, da u. a. Viskosität und Fließfähigkeit, bzw. die sich einstellende Thixotropie erheblich durch die enthaltenen Mengen an Lösungsmittel und an Verdickungsmittel beeinflusst werden. Die enthaltenen Mengen an Lösungs- und Verdickungsmittel wiederum beeinflussen das Ätzverhalten. Je nach Art der Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren ist daher dem Fachmann möglich eine entsprechend angepasste Zusammensetzung des Ätzmediums auszuwählen.

Anwendungsgebiete

Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Ätzpasten liegen in der:

- Solarzellenindustrie
- Halbleiterindustrie
- Hochleistungselektronik

Die erfindungsgemäßen Ätzpasten können überall dort eingesetzt werden, wo eine ganzflächige und/oder strukturierte Ätzung von Siliziumoberflächen oder -schichten gewünscht wird. So können ganzflächig oder selektiv einzelne Strukturen in eine Siliziumoberfläche oder -schicht bis in die jeweils gewünschte Tiefe geätzt werden.

Anwendungsgebiete sind z.B.:

- sämtliche Ätzschritte (gleichbedeutend mit Strukturierungsschritten), inklusive Oberflächenreinigung/-aufrauhung an Siliziumoberflächen und -schichten, die zur Herstellung von optoelektrischen Bauelementen wie Solarzellen, Photodioden und dgl. führen, insbesondere sind dieses die Trennung des p-n-Übergangs in Siliziumsolarzellen und das partielle Entfernen dotierter Schichten (selektiver Emitter)
- sämtliche Ätzschritte an Siliziumoberflächen und -schichten, die zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und Schaltkreisen führen

- sämtliche Ätzschritte an Siliziumoberflächen und -schichten, die zur Herstellung von Bauelementen der Hochleistungselektronik (IGBT's, Leistungs-Thyristoren, GTO's, etc.)führen.

5 Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereiches der vorliegenden Erfindung liegen, jedoch nicht geeignet sind, die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

10 Beispiele

Beispiel 1

15 40,0 g KOH
59,0 g VE-Wasser
1,5 g Ethylenglykolmonobutylether
4,0 g Carbomer

20 Die Chemikalien wurden in einem Becherglas eingewogen, gemischt, gelöst und das Verdickungsmittel unter Rühren zugegeben.

25 Die Abfüllung in Behälter erfolgt nach einer kurzen Standzeit. Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit welcher gezielt z.B. Siliziumoberflächen und -schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

30 Die Ätzpaste wurde z.B. siebgedruckt bzw. mit einem Dispenser (z.B. Nadeldurchmesser von 260 µm) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min bei 100°C auf einer Heizplatte geätzt. Bei der Erzeugung von Ätzstrukturen mit ca. 1 mm Linienbreite auf einem n-dotierten (100) Siliziumwafer beträgt die ermittelte Äztiefe (in Abhängigkeit von Druck- und Dispensierparametern) 0,3 - 1 µm. Mit der Erhöhung der KOH-Konzentration und der Linienbreite kann die Äztiefe gesteigert werden. Bei Linienbreiten von 4 mm und KOH-Konzentrationen von 20 -
35 50 Gew.-% betragen die Äztiefen 2 - 3 µm.

Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann mit einem Lösungsmittel, z.B. mit Wasser von der bedruckten Oberfläche oder Schicht bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt werden.

5

Beispiel 2

10

8,0 g KOH
26,4 g VE-Wasser
4,0 g N-Methylpyrrolidon
2,3 g Na-Salz der Carboxymethylcellulose (Finnfix®)

15

Der Ansatz und die Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

20

Die Ätzpaste wurde mit einem Dispenser (Nadeldurchmesser 450 µm) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min bei 130°C Ätztemperatur geätzt. Bei der Erzeugung von Ätzstrukturen mit ca. 1 mm Linienbreite auf einem n-dotierten (100) Siliziumwafer beträgt die ermittelte Äztiefe (in Abhängigkeit von Druck- und Dispensierparametern) 0,2 - 1 µm.

25

Beispiel 3

30

37,8 Gew.-% Wasser
0,8 Gew.-% Ethanolamin
50,0 Gew.-% Ethylenglykol
4,7 Gew.-% Tetraethylammoniumhydroxid
4,7 Gew.-% Tetrapropylammoniumhydroxid
0,3 Gew.-% Gallussäure
35 <0,1 Gew.-% Pyrazin
1,8 Gew.-% Na-Salz der Carboxymethylcellulose (Finnfix®)

Der Ansatz und die Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

5 Die Ätzpaste wurde siebgedruckt bzw. mit einem Dispenser (Nadel-
durchmesser 450 μm) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min
bei 130°C Ätztemperatur geätzt. Die ermittelte Äztiefe beträgt bei Er-
zeugung von Ätzstrukturen mit 1 mm Linienbreite ca. 200 nm auf einem
Siliziumwafer.

10 Beispiel 4

39,4 Gew.-% VE-Wasser
49,3 Gew.-% Ethylenglycol
4,9 Gew.-% Tetraethylammoniumhydroxid
15 4,9 Gew.-% Tetrapropylammoniumhydroxid
1,5 Gew.-% Na-Salz der Carboxymethylcellulose (Finnfix®)

Der Ansatz und die Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrie-
ben.

20 Die Ätzpaste wurde siebgedruckt bzw. mit einem Dispenser (Nadel-
durchmesser 450 μm) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min
bei 130°C Ätztemperatur geätzt. Die ermittelte Äztiefe beträgt bei Er-
zeugung von Ätzstrukturen mit 1 mm Linienbreite ca. 300 nm auf einem
25 Siliziumwafer.

Beispiel 5

50 Vol.-% Tetraethylammoniumhydroxid
30 20 Vol.-% Ethylendiamin
20 Vol.-% VE-Wasser
10 Vol.-% Triethylentetraamin
0,25 g Gallussäure
<0,1 Gew.-% Pyrazin
35 3 Gew.-% Xanthan Gum

Der Ansatz und die Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Ätzpaste wurde siebgedruckt bzw. mit einem Dispenser (Nadel-
durchmesser 450 µm) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min
bei 100°C Ätztemperatur geätzt. Die ermittelte Äztiefe beträgt bei Er-
zeugung von Ätzstrukturen mit 4 mm Linienbreite ca. 1 µm auf einem
Siliziumwafer.

[1] W. Wettling, Phys. Bl. 12 (1997), S.1197-1202

[2] J. Horzel, J. Slufzik, J. Nijs, R. Mertens, Proc. 26th IEEE PVSC,
(1997), S. 139-42

[3] M. Schnell, R. Lüdemann, S. Schäfer, Proc. 16th EU PVSEC, (2000),
S. 1482-85

[4] D.S. Ruby, P. Yang, S. Zaidi, S. Brueck, M. Roy, S. Narayanan,
Proc. 2nd World Conference and Exhibition on PVSEC, (1998), S.
1460-63

[5] US 6,091,021 (2000), D.S. Ruby, W.K. Schubert, J.M. Gee, S.H.
Zaidi

[6] US 5,871,591 (1999), D.S. Ruby, J.M. Gee, W.K. Schubert

[7] EP 0229915 (1986), M. Bock, K. Heymann, H.-J. Middeke, D. Ten-
brink

[8] WO 00/40518 (1998), M. Luly, R. Singh, C. Redmon, J. Mckown, R.
Pratt

[9] DE 10101926 (2000), S. Klein, L. Heider, C. Zielinski, A. Kübelbeck,
W. Stockum

[10] A.F. Bogenschütz, Ätzpraxis für Halbleiter, Carl Hanser Verlag,
München 1967

PATENTANSPRÜCHE

1. Ätzmedium zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten, dadurch gekennzeichnet, dass
5 das Ätzmedium eine verdickte, alkalische Flüssigkeit ist.
2. Druckfähiges Ätzmedium gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Ätzpaste ist, welche
 - a. mindestens ein Lösungsmittel
 - 10 b. Verdickungsmittel und gegebenenfalls
 - c. Additive wie Entschäumer, Thixotropiemittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittlerenthält,
und bereits bei Temperaturen von 70 bis 150 °C wirksam ist
15 und/oder gegebenenfalls durch Energieeintrag aktivierbar ist.
3. Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als ätzende Komponente eine organische oder anorganische Base enthält in einer Konzentration von 2 bis
20 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 48 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge.
4. Ätzmedium gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es als ätzende Komponente mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Ethanolamin, Ethylendiamin, Tetraalkylammoniumhydroxid enthält oder eines der Gemische Ethylendiamin/Brenzcatechin, Ethanolamin/Gallussäure.
25
5. Ätzmedium gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasser, iso-Propanol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykole, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin, 1,5
30 Pentandiol, 2-Ethyl-1-hexanol oder deren Gemische, oder ausgewählt aus der Gruppe Acetophenon, Methyl-2-hexanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, 1-Methyl-2-
35

- pyrrolidon, Ethylenglycolmonobutylether, Ethylenglycolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Carbon-säureester wie [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat, Propylencarbonat als solche oder im Gemisch in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums verwendet werden.
- 5
- 10 6. Ätzmedium gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Hydroxylalkylguar, Xanthan Gum, Cellulose und/oder Ethyl-, Hydroxylpropyl-, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Natrium-Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Homopolymere oder Copolymere auf der Basis funktionalisierter Vinyleinheiten der Acrylsäure, Acrylate, und Alkylmethacrylate (C₁₀-C₃₀) einzeln oder im Gemisch in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums enthält.
- 15
- 20 7. Ätzmedium gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es Additive, ausgewählt aus der Gruppe Entschäumer, Thixotropiemittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, und Haftvermittler in einer Menge von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge enthält.
- 25
- 30 8. Verfahren zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1-7 ganzflächig oder gemäß der Ätzstrukturvorlage gezielt nur an den Stellen der Oberfläche, an denen eine Ätzung erwünscht ist, aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit von 30 s bis 5 min wieder entfernt wird.
- 35 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis

150 °C einwirkt und/oder gegebenenfalls durch Energieeintrag aktiviert wird.

- 5 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium durch Wärmeeinwirkung (IR-Lampe, Heizplatte) aktiviert wird.
- 10 11. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium durch ein Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet- oder manuelles Druckverfahren oder in einer Dispensiertechnik auf die zu ätzende Oberfläche aufgebracht wird.
- 15 12. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium nach erfolgter Ätzung mit einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch abgespült wird.
- 20 13. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 in der Photovoltaik, Halbleitertechnik, Hochleistungselektronik sowie zur Herstellung von Photodioden, Schaltkreisen, elektronischen Bauelementen.
- 25 14. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten zur Trennung des p-n Übergangs in Solarzellen.
15. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten zur Herstellung eines selektiven Emitters für Solarzellen.
- 30 16. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten von Solarzellen zur Verbesserung des Antireflexionsverhaltens.
- 35 17. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in einem Verfah-

ren zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und deren Schaltkreisen.

18. Verwendung einer Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in einem Verfahren zur Herstellung von Bauelementen der Hochleistungselektronik.

5

10

15

20

25

30

35

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ätzmedien in Form von Ätzpa-
sten zum ganzflächigen und selektiven Ätzen von Siliziumoberflächen
und -schichten sowie deren Verwendung.

5

10

15

20

25

30

35